

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
10. Juni 2004 (10.06.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/048585 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷:

C12P

(74) Anwalt: REITSTÖTTER-KINZEBACH; Sternwartstr.
4, 81679 München (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/013106

(22) Internationales Anmeldedatum:

21. November 2003 (21.11.2003)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

102 54 642.8 22. November 2002 (22.11.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];
., 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): PAULUS, Wolf-
gang [DE/DE]; Pfannenstiel 68, 55270 Ober-Olm (DE).
HAUER, Bernhard [DE/DE]; Merowingerstr. 1, 67136
Fussgönheim (DE). HÄRING, Dietmar [DE/DE];
Schelmengrubweg 51, 69198 Schriesheim (DE). DI-
ETSCHKE, Frank [DE/DE]; Dreissig-Morgen-Weg 1,
69198 Schriesheim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD,
GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN,
MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD,
TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu ver-
öffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: ENZYMATIC SYNTHESIS OF POLYOL ACRYLATES

(54) Bezeichnung: ENZYMATISCHE SYNTHESE VON POLYOLACRYLATEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for carrying out the enzymatic synthesis of polyol acrylates, to a method for pro-
ducing polymeric polyol acrylates, to the polymers that can be obtained according to this method, and to the their use for producing
radiation-curable and thermally curable paints.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur enzymatischen Synthese von Polyolacrylaten sowie ein Verfahren
zur Herstellung polymerer Polyolacrylate, die nach diesem Verfahren erhältlichen Polymere und deren Verwendung zur Herstellung
von strahlenhärtbarer und thermisch härtbarer Lacke.

WO 2004/048585 A2

Enzymatische Synthese von Polyolacrylaten

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur enzymatischen Synthese von Polyolacrylaten sowie ein Verfahren zur Herstellung polymerer Polyolacrylate, die nach diesem Verfahren erhält-
5 lichen Polymere und deren Verwendung zur Herstellung strahlungshärtbaren und/oder thermisch härtbaren Lacken.

Stand der Technik:

Die Polyolacrylate sind auf verschiedenen Wegen zugänglich. Die chemische Synthese
10 von Polyolacrylaten erfolgt durch direkte Ver- oder Umesterung von Acrylsäure oder Acrylsäureestern mit Polyolen und verläuft bei Temperaturen von über 100 °C unter Säurekatalyse. Wegen der hohen Temperaturen ist der Zusatz großer Mengen von Polymerisationssinhibitoren notwendig. Es entstehen komplexe und oft dunkle Produktgemische. Diese werden entweder durch aufwendige alkalische Auswaschungen mitsamt der überstöchiometrischen Acrylsäure aus dem Produktlösung entfernt oder verbleiben im Produkt. Das
15 Waschverfahren ist langwierig und teuer, da sich vor allem teilveresterte Produkte nur langsam extrahieren lassen und aufgrund der höheren Hydrophilie der Produkte schlechte Ausbeuten ergeben. Die Zusammensetzung bei höheren Polyolen ist aufgrund des hohen Acrylsäureüberschusses zu den höheracrylierten Produkten verschoben. Diese sind in
20 thermisch härtenden Systemen nicht erwünscht, da sich diese Produkte aus dem Film herauslösen, an die Oberfläche diffundieren und für die Verwendung sehr negativ, als weichmachende Komponente in allein thermisch gehärtenden Filmen klebrige Oberflächen ergeben können (siehe V1).

25 Alternativ sind Polyolacrylate durch ringöffnende Addition von Oxiranen mit Acrylsäure zugänglich. Diese Produkte sind in der Regel durch ein breites Nebenproduktspektrum gekennzeichnet, da sich die Ausgangsstoffe aus Umsetzungen von Alkoholen mit Epichlorhydrin ergeben, d.h. der Chlorgehalt ist durch die nicht-regioselektive Reaktion sehr hoch.

30

Bei der biokatalytischen Synthese beschreitet man bisher in wesentlichen zwei verschiedene Wege. Der erste Herstellungsweg verläuft über die Verwendung aktivierter Acrylsäurederivate. Insbesondere sind derartige biokatalytische Synthesen mit Vinyl(meth)acrylat (z.B. Derango et al., *Biotechnol Lett.* 1994, 16, 241-246); Butandiolmonooximester von

(Meth)acrylsäure (Athawale und Manjrekar, *J. Mol. Cat. B Enzym.* **2000**, *10*, 551-554) oder Trifluoroethyl(meth)acrylat (Potier et al., *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 3597-3600) bekannt. Solche aktivierten Acrylsäurederivate sind aber wegen ihrer hohen Herstellkosten für eine wirtschaftliche Synthese von Polyolacrylaten nicht von Interesse.

5

Die Biokatalytische Herstellung von Alkohololacrylaten kann auch durch enzymatische Ver- oder Umesterung von Acrylsäure oder Alkylacrylaten mit verschiedenen Alkoholen erfolgen.

- 10 So beschreibt beispielsweise die JP-A- 59220196 die Veresterung von Acrylsäure mit Diolen in wässrigem Phosphatpuffer mit Hilfe eines Enzymrohextrakts aus *Alcaligenes sp.* und ungesättigte Fettalkohole können mit Methyl- oder Ethylacrylat enzymatisch umgeestert werden (Warwel et al., *Biotechnol Lett.* **1996**, *10*, 283-286). Nurok et al. (*J. Mol. Cat. B Enzym.* **1999**, *7*, 273-282) beschreibt die Lipase-katalysierte Umesterung von 2-
- 15 Ethylhexanol mit Methylacrylat. Die enzymatische Umesterung von cyclischen und offenkettigen Alkandiolen mit Ethylacrylat gelingt mit einer Lipase aus *Chromobacterium viscosum* (Hajjar et al., *Biotechnol. Lett.* **1990**, *12*, 825-830). In der US-A-5,240,835 (Genencor International Inc., 1989) wird die Umesterung von Alkylacrylaten mit Alkoholen unter Katalyse eines Biokatalysators aus *Corynebacterium oxydans* beschrieben. Beispielhaft wird
- 20 dort die Reaktion von einem 96-fachen molaren Überschuß Ethylacrylat mit 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol aufgeführt. Lediglich 21 % Ausbeute wurden nach 3 Tagen bei 30 °C erhalten. Tor et al. (*Enzym. Microb. Technol.* **1990**, *12*, 299-304) veresterten Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Propylenglykol, 1,4-Butandiol und Glycerin mit Methyl- oder Ethyl(meth)acrylat. Die Reaktionen wurden von der Esterase aus Schweineleber (PLE)
- 25 katalysiert, die mit Glutardialdehyd und Polyacrylamid-Hydrazid behandelt worden war. Diese spezielle Vorbehandlung des Enzyms war notwendig, um es gegenüber der wässrigen Substratlösung zu stabilisieren. Die Veresterung von Glycerin erfolgte bei einer Substratkonzentrat von 20 mM und die Lösung enthielt 30 Vol.-% eines 50 mM Phosphatpuffers. (vgl. auch IL 090820, 1989). In der EP-A-999 229 (Goldschmidt AG, 1999) wird die
- 30 Lipase-katalysierte Umesterung von (Meth)Acrylsäure oder Alkyl(meth)acrylaten mit Polyoxyalkylenen (z.B. Polyethylenglykol) beschrieben. Geeignete Polyoxyalkylene enthalten 4-200, bevorzugt 8-120 Oxyalkyleneinheiten.

- Ein Verfahren zur enzymatischen Synthese von Zuckeracrylaten ist in der älteren DE-A-
- 35 101 56 352.3 beschrieben.

Die biokatalytische Herstellung von Acrylaten mehrwertiger (3 und mehr Hydroxylgruppen) Alkohole, speziell aliphatischer cyclischer oder nichtcyclischer, ist jedoch bisher noch nicht beschrieben worden. Insbesondere ist aus dem Stand der Technik die enzymatische Herstellung niedrigacrylierter, aliphatischer Polyole, d.h. nicht vollständig acrylierter Polyole, nicht bekannt.

Diese Verbindungen sind für eine Verwendung in zweifach härtenden Systemen besonders interessant. Zum einen möchte man die sehr positiven mechanischen Eigenschaften strahlenhärtbarer Lacke mit der zusätzlichen Möglichkeit der thermischen Härtung infolge der unvollständigen Härtung in Schattenbereichen bei der Lackierung von dreidimensionalen Objekten kombinieren. Ziel ist eine hochkratzfeste, geruchsfreie und klebefrei Oberfläche auf unterschiedlichen Substraten. Diese sind mit derzeitigen Produkten nur schwer herstellbar, da bei der konventionellen Veresterung sehr hohe Anteile an vollständig acrylierten oder vollständig nicht-acrylierten Produkten anfallen, sind diese entweder nach der rein thermischen oder rein strahlenhärtbaren Härtung noch extrahierbar.

Kurze Beschreibung der Erfindung

Aufgabe der Erfindung war es daher, ein Verfahren zur Herstellung von Acrylaten höherwertiger aliphatischer Alkohole zu entwickeln. Die Synthese sollte insbesondere bei guter Ausbeute an niedrigacrylierten Produkten, wie z.B. Polyol-Mono- und Polyol-Di-acrylat, durchführbar sein, aber auch zu vollständig veresterten Produkten führen. Insbesondere sollte auf eine wässrige Aufarbeitung/Extraktion der Produkte verzichtet werden. Obige Aufgabe konnte überraschenderweise durch gezielte Wahl der Verfahrensbedingungen, insbesondere durch Arbeiten in einem organischen Milieu, gelöst werden.

Detaillierte Beschreibung der Erfindung

Ein erster Gegenstand der Erfindung betrifft ein Verfahren zur enzymatischen Synthese von Polyolacrylaten, wobei man ein aliphatisches Polyol in Gegenwart eines Acrylatgruppen übertragenden Enzyms in Substanz oder in einem organischen Lösungsmittel umfassendes, flüssiges Reaktionsmedium mit einer Acrylsäureverbindung oder einem Alkylester davon umsetzt und man das (die)gebildete(n) Polyolacrylat(e) nach Beendigung der Reaktion gegebenenfalls aus dem Reaktionsgemisch isoliert.

Ein „aliphatisches Polyolacrylat“ in Sinne der Erfindung ist ein- oder mehrfach acryliert.

Vorzugsweise erhält man bei Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens ein Reaktionsprodukt welches, bezogen auf den Gesamtgehalt an acrylierten Polyolen, niedrigacrylierte Polyole in einem molaren Anteil von etwa 20 bis 100 Mol.-%, vorzugsweise 40 bis 99 Mol.-%, insbesondere 50 bis 95 Mol.-% oder 60 bis 90 Mol.-% enthält.

5

In einem „niedrigacryliertes Polyol“ im Sinne der Erfindung ist dabei der Quotient B/A aus acrylierbaren Hydroxylgruppen vor der Reaktion (A) und verbleibenden acrylierbaren Hydroxylgruppen nach der Reaktion (B) < 1 , wie z.B. 0,1 bis 0,9 oder 0,2 bis 0,66.

- 10 Das erfindungsgemäße Reaktionsprodukt stellt vorzugsweise außerdem ein Produktgemisch dar, in welchem die Summe aus vollacrylierten und vollständig nicht-acrylierten Polyolen nach der Reaktion weniger als 20 Gew.-%, insbesondere weniger als 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Reaktionsgemisches abzüglich des Gewichts von gegebenenfalls enthaltenem Lösungsmittel bzw. niedermolekularen Zusätzen, beträgt.

15

Gemäß einer speziellen Ausführungsform der Erfindung kann das erfindungsgemäße Reaktionsprodukt idadurch erhalten werden, dass man der Reaktionsmischung vollständig acrylierte Verbindungen hinzufügt und die Veresterungsreaktion äquilibrieren läßt.

- 20 Der erfindungsgemäß erzielte Umsatz (molarer Anteil an Polyolacrylatestern, die mindestens eine Estergruppe tragen) liegt erfindungsgemäß bei mindestens 20 Mol.-%, wie z. B. 20 bis 100 Mol.-%, 40 bis 99 Mol.-%, 50 bis 95 Mol.-% oder 75 bis 95 Mol.-%, jeweils bezogen auf die eingesetzten Mole Polyol.

- 25 Das flüssige organische Reaktionsmedium kann einen anfänglichen Wassergehalt von bis zu etwa 10 Vol.-% aufweisen, ist vorzugsweise aber im wesentlichen wasserfrei. Die Reaktion kann dabei in Substanz oder falls vorteilhaft auch nach Zugabe eines geeigneten organischen Lösungsmittels erfolgen.

- 30 Als organische Lösungsmittel finden vorzugsweise solche Verwendung, die ausgewählt sind unter Monoolen, wie C₁-C₆-Alkanolen, wie z.B. Methanol, Ethanol, 1- oder 2-Propanol, tert.-Butanol und tert.-Amylalkohol, Pyridin, Poly-C₁-C₄-alkylenglykoldi-C₁-C₄-alkylethern, insbesondere Polyethylenglykoldi-C₁-C₄-alkylether, wie z.B. Dimethoxyethan, Diethylenglycoldimethylether, Polyethylenglycoldimethylether 500, C₁-C₄-Alkylencarbonaten, insbesondere Propylencarbonat, C₁-C₆-Alkylelessigsäureestern, insbesondere tert.-Butylessigsäureester, MTBE, Aceton, 1,4-Dioxan, 1,3-Dioxolan, THF, Dimethoxymethan, Dimethoxyethan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Toluol, Hexan sowie deren ein- oder
- 35 mehrphasigen Mischungen.

Im erfindungsgemäßen Verfahren werden Acrylsäureverbindung und Polyol im allgemeinen in einem molaren Verhältnis von etwa 100:1 bis 1:1, wie z.B. im Bereich von 30:1 bis 3:1 oder 10:1 bis 5:1, eingesetzt.

5

Die anfängliche Polyolkonzentration liegt z.B. im Bereich von etwa 0,1 bis 20 Mol/l, insbesondere 0,15 bis 10 Mol/l.

Vorzugsweise ist das Polyol ausgewählt unter geradkettigen, verzweigten oder carbocyclischen, gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffverbindung mit wenigstens 3 Kohlestoffatomen und wenigstens 3 (veresterbaren) Hydroxylgruppen in optisch reiner Form oder als Stereoisomerengemisch. Ungesättigte Kohlenwasserstoffverbindungen können dabei 1 oder mehrere, vorzugsweise 1, 2 oder 3 C-C-Doppelbindungen aufweisen. Gemischen solchen Polyole sind ebenfalls einsetzbar.

15

Das Polyol ist insbesondere ein geradkettigen oder verzweigten gesättigten Kohlenwasserstoffen mit 3 bis 30 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen.

Als bevorzugte Beispiele für brauchbare Polyole sind zu nennen: Glycerin, Di-, Tri- und Polyglycerine, niedermolekulares teil- oder vollständig hydrolisiertes Polyvinylacetat, 1,2,4-Butantriol, Trimethylolmethan, Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Trimethylolbutan, 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandiol, Pentaerythrit, Ditrithylolpropan, Dipentaerythrit, Tripentaerythrit, D-, L- und Mesoerythrit, D- und L- Arabit, Adonit, Xylit, Sorbit, Mannit, Dulcit und Inositol sowie der Mischungen und Derivate davon. Unter „Derivaten“ werden insbesondere C₁-C₆-Alkylether, wie z. B. Methylether; C₁-C₄-Alkylener, wie z.B. Ethylen- oder Propylenglycolether oder Ester von gesättigten oder ungesättigten C₁-C₂₀ Carbonsäuren verstanden. Erfindungsgemäß eingesetzte Polyole und deren Derivate enthalten insbesondere keine Polyoxyalkylengruppen mit vier oder mehr Oxyalkyleneinheiten, wie z.B. die gemäß EP-A-0 999 229 verendeten Polyoxyalkylene. Bevorzugte Polyole oder Derivate davon enthalten keine Polyoxyalkyleneinheiten.

25
30

Die erfindungsgemäß eingesetzte „Acrylsäureverbindung“ ist vorzugsweise ausgewählt unter Acrylsäure, deren Anhydride, Niedrigalkyl- d.h. C₁-C₆-Alkyl-substituierter Acrylsäure, den C₁-C₂₀-Alkylestern davon oder Ethylenglykoldiacrylaten; sowie Mischungen dieser Verbindungen. Bevorzugte C₁-C₆-Alkyl-Gruppen sind insbesondere Methyl- oder Ethylgruppen. Bevorzugte C₁-C₂₀-Alkyl- Gruppen sind z.B. Methyl, Ethyl, i- oder n-Propyl, n-, i-, sec.- oder tert.-Butyl, n- oder i-Pentyl; außerdem n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl, n-Tridecyl, n-Tetradecyl, n-Pentadecyl und n-Hexadecyl, und n-Octadecyl, sowie

35

die ein oder mehrfach verzweigten Analoga davon. Bevorzugt verwendet man (Meth)Acrylsäure oder (Meth)Acrylsäurederivate.

5 Geeignete Derivate obiger Acrylsäureverbindungen, wie z.B. Acrylsäure und (Meth)Acrylsäure, sind Ester mit gesättigten und ungesättigten, cyclischen oder offenkettigen C₁-C₁₀-Monoalkoholen, insbesondere die Methyl-, Ethyl-, Butyl- und 2-Ethylhexyl ester. davon. Die erfindungsgemäßen C₁-C₁₀-Monoalkohole umfassen bevorzugt C₁-C₆-Alkylgruppen obiger Definition oder deren längerkettigen, gegebenenfalls verzweigten, Homologen mit bis zu 10 Kohlenstoffatomen oder C₄-C₆-Cycloalkyl Gruppen, wie Cyclopropyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl, welche gegebenenfalls durch eine oder mehrere Alkylgruppen mit 1 bis 3 C-Atomen substituiert sein können.

15 Werden keine anderen Angaben gemacht so steht erfindungsgemäß C₁-C₆-Alkyl für Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, sec.- oder tert.-Butyl; n- oder tert.-Amyl, sowie geradkettiges oder verzweigtes Hexyl. C₃-C₆-Alkyl steht insbesondere für n- oder i-Propyl, n-, sec.- oder tert.-Butyl, n- oder tert.-Amyl, sowie geradkettiges oder verzweigtes Hexyl. C₁-C₄-Alkylen steht vorzugsweise für Methylen, Ethylen, Propylen oder 1- oder 2-Butylen.

20 Die erfindungsgemäß eingesetzten Enzym sind ausgewählt unter Hydrolasen, vorzugsweise Esterasen (E.C. 3.1.-.-), wie insbesondere Lipasen (E.C. 3.1.1.3), Glykosylasen (E.C. 3.2.-.-) und Proteasen (E.C. 3.4.-.-) in freier oder immobilisierter Form. Besonders geeignet sind Novozyme 435 (Lipase aus *Candida antartica* B) oder Lipase aus *Aspergillus* sp., *Burholderia* sp., *Candida* sp., *Pseudomonas* sp., oder Schweinepankreas. Der Enzymgehalt im Reaktionsmedium liegt insbesondere im Bereich von etwa 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das eingesetzte Polyol. Die Enzyme können in der erfindungsgemäßen Umsetzung in reiner Form oder geträgert (immobilisiert) eingesetzt werden.

30 Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorzugsweise so durchgeführt, dass die Reaktionstemperatur im Bereich von 0 bis etwa 100°C wie insbesondere im Bereich von 20 bis 80°C liegt. Die Reaktionsdauer liegt gewöhnlich im Bereich von etwa 3 bis 72 Stunden.

35 Der gegebenenfalls bei der Umesterung anfallende Alkohol (in der Regel ein einwertiger Alkohol, wie z.B. Methanol oder Ethanol) oder das bei der Veresterung anfallende Reaktionswasser kann, falls erforderlich, in geeigneter Weise aus dem Reaktionsgleichgewicht, kontinuierlich oder schrittweise, entfernt werden. Hierzu eignen sich vorzugsweise Molekularsiebe (Porengröße z.B. im Bereich von etwa 3-10 Angström), oder eine Abtrennung durch Destillation, durch geeignete semipermeable Membranen oder durch Pervaporation.

Zur Durchmischung des Reaktionsansatzes können beliebige Verfahren eingesetzt werden. Spezielle Rührvorrichtungen sind nicht erforderlich. Das Reaktionsmedium kann ein- oder mehrphasig sein und die Reaktanden werden darin gelöst, suspendiert oder emulgiert, gegebenenfalls zusammen mit dem Molekularsieb vorgelegt. Zum Start der Reaktion kann das Medium mit dem Enzympräparat versetzt werden. Die Temperatur wird während der Reaktion auf den gewünschten Wert eingestellt.

Alternativ kann die Reaktion auch so durchgeführt werden, dass das Enzym in immobilisierter Form in einem Festbettreaktor vorgelegt und der Reaktionsansatz über das immobilisierte Enzym, gegebenenfalls im Kreislauf, gepumpt wird. Reaktionswasser und/oder –alkohol können dabei ebenfalls kontinuierlich oder schrittweise aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann diskontinuierlich, halbkontinuierlich oder kontinuierlich in herkömmlichen Bioreaktoren durchgeführt werden. Geeignete Fahrweisen und Bioreaktoren sind dem Fachmann geläufig und z.B. beschrieben in Römpp Chemie Lexikon, 9. Auflage, Thieme Verlag, Stichwort „Bioreaktor“ oder Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Auflage, Band B4, Seiten 381ff., worauf hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird. Der Betrieb des Reaktors und die Verfahrensführung können vom Fachmann den jeweiligen Erfordernissen der gewünschten Veresterungsreaktion angepasst werden.

Nach Beendigung der Reaktion kann man das gewünschte Polyolacrylat aus dem Reaktionsansatz isolieren, wie z.B. chromatographisch aufreinigen, und dann zur Herstellung der gewünschten Polymere oder Copolymere einsetzen.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von polymeren Polyolacrylaten, wobei man wenigstens ein Polyolacrylat in obiger Weise herstellt; das Polyolacrylat aus dem Reaktionsgemisch gegebenenfalls abtrennt; und, gegebenenfalls zusammen mit weiteren Comonomeren, polymerisiert.

Geeignete weitere Comonomere sind: andere erfindungsgemäß hergestellte Polyolacrylate des erfindungsgemäßen Typs oder polymerisierbare Monomere, wie (Meth)Acrylsäure, Maleinsäure, Itaconsäure, deren Alkali- oder Ammoniumsalze und deren Ester, O-Vinylester von C₁-C₂₅-Carbonsäuren, N-Vinylamide von C₁-C₂₅-Carbonsäuren, N-

Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, N-Vinyloxazolidon, N-Vinylimidazol, quaternisiertes N-Vinylimidazol, (Meth)acrylamid, (Meth)acrylnitril, Ethylen, Propylen, Butylen, Butadien, Styrol. Beispiele für geeignete C₁-C₂₅-Carbonsäuren sind gesättigte Säuren, wie Ameisen-, Essig-, Propion- und n- und i-Buttersäure, n- und i-Valeriansäure, Capronsäure, Önanthtsäure, Caprylsäure, Pelargonsäure, Caprinsäure, Undecansäure, Laurinsäure, Tridecansäure, Myristinsäure, Pentadecansäure, Palmitinsäure, Margarinsäure, Stearinsäure, Nonadecansäure, Arachinsäure, Behensäure, Lignocerinsäure, Cerotinsäure und Melissinsäure.

Die Herstellung solcher Polymere erfolgt beispielsweise in Analogie zu den in „Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sixth Edition, 2000, Electronic Release, Stichwort: Polymerisation Process“ allgemein beschriebenen Verfahren. Vorzugsweise erfolgt die (Co)polymerisation als radikalische Polymersiation in Form der Lösungs-, Suspensions-, Fällungs- oder Emulsionspolymerisation oder durch Polymerisation in Substanz, d.h. ohne Lösemittel.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von polymeren Polyolacrylaten, wobei man wenigstens ein Polyolacrylat in obiger Weise herstellt; das unvollständig veresterte Polyolacrylat aus dem Reaktionsgemisch gegebenenfalls abtrennt; und, gegebenenfalls zusammen mit weiteren Comonomeren, polymerisiert.

Geeignete Comonomere sind z.B.: andere erfindungsgemäß hergestellte Polyolacrylate des erfindungsgemäßen Typs oder polymerisierbare Monomere, wie z.B. Ethylenoxid und Propylenoxid.

Die Herstellung solcher Polymere erfolgt metallkatalysiert ohne alkalische Esterspaltung, wie sie z.B. US 6,359,101, DE 198 17 676, DE 199 13 260, US 6,429,342; US 6,077,979 und US 5,545,601 sind.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft die Verwendung der erfindungsgemäßen Polyolacrylate zur Herstellung von Lacken und insbesondere strahlungshärtbaren Massen, wieinsbesondere strahlungshärtbarenLacken. Dazu werden Polyolacrylate, wie z.B. Glycerinacrylate, Trimethylolpropantriacyrylate oder Pentaerythritacrylate, in Form ihrer Mono-, Di- oder Polyacrylate (bzw. deren Mischungen) als Homo- oder Copolymere für strahlungshärtende Lacke z.B. in Dual Cure Systemen eingesetzt. Derartige Systeme sind z.B. in der WO-A-98/00456 beschrieben, worauf hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird.

Neben den nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Polyolacrylaten (A) kann eine erfindungsgemäße strahlungshärtbare Masse noch folgende Komponenten enthalten:

- 5 (B) mindestens eine von (A) verschiedene polymerisierbare Verbindung mit mehreren copolymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Gruppen,
- (C) gegebenenfalls Reaktivverdünner,
- 10 (D) gegebenenfalls Photoinitiator sowie
- (E) gegebenenfalls weitere lacktypische Additive.

15 Als Verbindungen (B) kommen strahlungshärtbare, radikalisch polymerisierbare Verbindungen mit mehreren, d.h. mindestens zwei, copolymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Gruppen in Betracht.

Bevorzugt handelt es sich bei Verbindungen (B) um Vinylether- oder (Meth)acrylatverbindungen, besonders bevorzugt sind jeweils die Acrylatverbindungen, d.h. die Derivate der Acrylsäure.

20 Bevorzugte Vinylether- und (Meth)acrylat-Verbindungen (B) enthalten bis 20, bevorzugt bis 10 und ganz besonders bevorzugt bis 6, wie z.B. 2, 3, 4 oder 5 copolymerisierbare, ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen.

25 Besonders bevorzugt sind solche Verbindungen (B) mit einem Gehalt an ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen von 0,1 – 0,7 mol /100 g, ganz besonders bevorzugt 0,2 – 0,6 mol / 100 g.

30 Das zahlenmittlere Molekulargewicht M_n der Verbindungen (B) liegt, wenn nicht anders angegeben, bevorzugt unter 15000, besonders bevorzugt bei 300 – 12000, ganz besonders bevorzugt bei 400 bis 5000 und insbesondere bei 500 – 3000 g/mol (bestimmt durch Gel-permeationschromatographie mit Polystyrol als Standard und Tetrahydrofuran als Elutionsmittel).

35 Als Beispiele für Verbindungen (B) seien genannt: (Meth)acrylatverbindungen, wie (Meth)acrylsäureester und insbesondere Acrylsäureester, sowie Vinylether von ein- oder mehrwertigen Alkoholen, insbesondere solchen, die neben den Hydroxylgruppen keine weiteren funktionellen Gruppen oder allenfalls Ethergruppen enthalten. Beispiele einwertiger Alkohole sind insbesondere Methanol, Ethanol und n- und i-Propanol. Beispiele sol-

cher mehrwertigen Alkohole sind z.B. bifunktionelle Alkohole, wie Ethylenglykol, Propylenglykol und deren höher kondensierte Vertreter, z.B. wie Diethylenglykol, Triethylenglykol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol etc., 1,2-, 1,3- oder 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 3-Methyl-1,5-pentandiol, Neopentylglykol, alkoxylierte phenolische Verbindungen, wie ethoxylierte bzw. propoxylierte Bisphenole, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cyclohexandimethanol, trifunktionelle und höherfunktionelle Alkohole, wie Glycerin, Trimethylolpropan, Butantriol, Trimethylolethan, Pentaerythrit, Ditrिमethylolpropan, Dipentaerythrit, Sorbit, Mannit und die entsprechenden alkoxylierten, insbesondere ethoxylierten und/oder propoxylierten Alkohole.

10

Die Alkoxylierungsprodukte sind in bekannter Weise durch Umsetzung der vorstehenden Alkohole mit Alkylenoxiden, insbesondere Ethylen- oder Propylenoxid, erhältlich. Vorzugsweise beträgt der Alkoxylierungsgrad je Hydroxylgruppe 0 bis 10, d.h. 1 mol Hydroxylgruppe kann mit bis zu 10 mol Alkylenoxiden alkoxyliert sein.

15

Als (Meth)acrylatverbindungen seien weiterhin Polyester(meth)acrylate genannt, wobei es sich um die (Meth)acrylsäureester oder Vinylether von Polyesterolen handelt, sowie Urethan-, Epoxid- oder Melamin(meth)acrylate.

20

Urethan(meth)acrylate sind z.B. erhältlich durch Umsetzung von Polyisocyanaten mit Hydroxyalkyl(meth)acrylaten und gegebenenfalls Kettenverlängerungsmitteln wie Diolen, Polyolen, Diaminen, Polyaminen oder Dithiolen oder Polythiolen.

25

Die Urethan(meth)acrylate haben vorzugsweise ein zahlenmittleres Molgewicht M_n von 500 bis 20 000, insbesondere von 750 bis 10 000 besonders bevorzugt 750 bis 3000 g/mol (bestimmt durch Gelpermeationschromatographie mit Polystyrol als Standard).

30

Die Urethan(meth)acrylate haben vorzugsweise einen Gehalt von 1 bis 5, besonders bevorzugt von 2 bis 4 Mol (Meth)acrylgruppen pro 1000 g Urethan(meth)acrylat.

Epoxid(meth)acrylate sind erhältlich durch Umsetzung von Epoxiden mit (Meth)acrylsäure. Als Epoxide in Betracht kommen z.B. epoxidierte Olefine oder Glycidylether, z.B. Bisphenol-A-diglycidylether oder aliphatische Glycidylether, wie Butandiol diglycidether.

35

Melamin(meth)acrylate sind erhältlich durch Umsetzung von Melamin mit (Meth)acrylsäure oder deren Ester.

Die Epoxid(meth)acrylate und Melamin(meth)acrylate haben vorzugsweise ein zahlenmittleres Molgewicht M_n von 500 bis 20000, besonders bevorzugt von 750 bis 10000 g/mol und ganz besonders bevorzugt von 750 bis 3000 g/mol; der Gehalt an (Meth)acrylgruppen beträgt vorzugsweise 1 bis 5, besonders bevorzugt 2 bis 4 pro 1000 g Epoxid(meth)acrylat oder Melamin(meth)acrylat (bestimmt durch Gelpermeationschromatographie mit Polystyrol als Standard und Tetrahydrofuran als Elutionsmittel).

Weiterhin geeignet sind Carbonat(meth)acrylate, die im Mittel vorzugsweise 1 bis 5, insbesondere 2 bis 4, besonders bevorzugt 2 bis 3 (Meth)acrylgruppen und ganz besonders bevorzugt 2 (Meth)acrylgruppen enthalten.

Das zahlungsmittlere Molekulargewicht M_n der Carbonat(meth)acrylate ist vorzugsweise kleiner 3000 g/mol, besonders bevorzugt kleiner 1500 g/mol, besonders bevorzugt kleiner 800 g/mol (bestimmt durch Gelpermeationschromatographie mit Polystyrol als Standard, Lösemittel Tetrahydrofuran).

Die Carbonat(meth)acrylate sind in einfacher Weise erhältlich durch Umesterung von Kohlensäureestern mit mehrwertigen, vorzugsweise zweiwertigen Alkoholen (Diolen, z.B. Hexandiol) und anschließende Veresterung der freien OH-Gruppen mit (Meth)acrylsäure oder auch Umesterung mit (Meth)acrylsäureestern, wie es z.B. in EP-A 92 269 beschrieben ist. Erhältlich sind sie auch durch Umsetzung von Phosgen, Harnstoffderivaten mit mehrwertigen, z.B. zweiwertigen Alkoholen.

Als Reaktivverdünner (Verbindungen (C)) kommen strahlungshärtbare, radikalisch oder kationisch polymerisierbare Verbindungen mit nur einer ethylenisch ungesättigten, copolymerisierbaren Gruppe in Betracht.

Genannt seien z.B. C_1 - C_{20} -Alkyl(meth)acrylate, Vinylaromaten mit bis zu 20 C-Atomen, Vinylester von bis zu 20 C-Atomen enthaltenden Carbonsäuren, ethylenisch ungesättigte Nitrile, Vinylether von 1 bis 10 C-Atome enthaltenden Alkoholen, α,β -ungesättigte Carbonsäuren und deren Anhydride und aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit 2 bis 8 C-Atomen und 1 oder 2 Doppelbindungen.

Als (Meth)acrylsäurealkylester bevorzugt sind solche mit einem C_1 - C_{10} -Alkylrest, wie Methylmethacrylat, Methylacrylat, n-Butylacrylat, Ethylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat.

Insbesondere sind auch Mischungen der (Meth)acrylsäurealkylester geeignet.

Vinylester von Carbonsäuren mit 1 bis 20 C-Atomen sind z.B. Vinyllaurat, Vinylstearat, Vinylpropionat und Vinylacetat.

5 α,β -ungesättigte Carbonsäuren und deren Anhydride können beispielsweise sein Acrylsäure, Methacrylsäure, Fumarsäure, Crotonsäure, Itaconsäure, Maleinsäure oder Maleinsäureanhydrid, bevorzugt Acrylsäure.

Als vinylaromatische Verbindungen kommen z.B. Vinyltoluol, α -Butylstyrol, 4-n-Butylstyrol, 4-n-Decylstyrol und vorzugsweise Styrol in Betracht.

10

Beispiele für Nitrile sind Acrylnitril und Methacrylnitril.

Geeignete Vinylether sind z.B. Vinylmethylether, Vinylisobutylether, Vinylhexylether und Vinyloctylether.

15

Als nicht aromatische Kohlenwasserstoffe mit 2 bis 8 C-Atomen und einer oder zwei olefinischen Doppelbindungen seien Butadien, Isopren, sowie Ethylen, Propylen und Isobutylen genannt.

20

Weiterhin sind N-Vinylformamid, N-Vinylpyrrolidon sowie N-Vinylcaprolactam einsetzbar.

Als Photoinitiatoren (D) können dem Fachmann bekannte Photoinitiatoren verwendet werden, z.B. solche in "Advances in Polymer Science", Volume 14, Springer Berlin 1974 oder in K. K. Dietliker, Chemistry and Technology of UV- and EB-Formulation for Coatings, Inks and Paints, Volume 3; Photoinitiators for Free Radical and Cationic Polymerization, P. K. T. Oldring (Eds), SITA Technology Ltd, London, genannten.

25

In Betracht kommen z.B. Mono- oder Bisacylphosphinoxide Irgacure 819 (Bis(2,4,6-Trimethylbenzoyl)phenylphosphinoxid), wie sie z.B. in EP-A 7 508, EP-A 57 474, DE-A 196
30 18 720, EP-A 495 751 oder EP-A 615 980 beschrieben sind, beispielsweise 2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid (Lucirin[®] TPO), Ethyl-2,4,6-trimethylbenzoylphenylphosphinat, Benzophenone, Hydroxyacetophenone, Phenylglyoxylsäure und ihre Derivate oder Gemische dieser Photoinitiatoren. Als Beispiele seien genannt Benzophenon, Acetophenon, Acetonaphthochinon, Methylethylketon, Valerophenon,
35 Hexanophenon, α -Phenylbutyrophenon, p-Morpholinopropiophenon, Dibenzosuberone, 4-Morpholinobenzophenon, 4-Morpholinodeoxybenzoin, p-Diacetylbenzol, 4-Aminobenzophenon, 4'-Methoxyacetophenon, β -Methylanthrachinon, tert-Butylanthrachinon, Anthrachinoncarbonylsäureester, Benzaldehyd, α -Tetralon, 9-

Acetylphenanthren, 2-Acetylphenanthren, 10-Thioxanthenon, 3-Acetylphenanthren, 3-Acetylundol, 9-Fluorenon, 1-Indanon, 1,3,4-Triacetylbenzol, Thioxanthen-9-on, Xanthen-9-on, 2,4-Dimethylthioxanthon, 2,4-Diethylthioxanthon, 2,4-Di-*iso*-propylthioxanthon, 2,4-Dichlorthioxanthon, Benzoin, Benzoin-*iso*-butylether, Chloroxanthenon, Benzoin-tetrahydropyranylether, Benzoin-methylether, Benzoin-ethylether, Benzoin-butylether, Benzoin-*iso*-propylether, 7-H-Benzoin-methylether, Benz[de]anthracen-7-on, 1-Naphthaldehyd, 4,4'-Bis(dimethylamino)benzophenon, 4-Phenylbenzophenon, 4-Chlorbenzophenon, Michlers Keton, 1-Acetonaphthon, 2-Acetonaphthon, 1-Benzoylcyclohexan-1-ol, 2-Hydroxy-2,2-dimethylacetophenon, 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon, 2,2-Diethoxy-2-phenylacetophenon, 1,1-Dichloracetophenon, 1-Hydroxyacetophenon, Acetophenondimethylketal, *o*-Methoxybenzophenon, Triphenylphosphin, Tri-*o*-Tolylphosphin, Benz[a]anthracen-7,12-dion, 2,2-Diethoxyacetophenon, Benzilketale, wie Benzildimethylketal, 2-Methyl-1-[4-(methylthio)phenyl]-2-morpholinopropan-1-on, Anthrachinone wie 2-Methylanthrachinon, 2-Ethylanthrachinon, 2-*tert*-Butylanthrachinon, 1-Chloranthrachinon, 2-Amylanthrachinon und 2,3-Butandion.

Geeignet sind auch nicht- oder wenig vergilbende Photoinitiatoren vom Phenylglyoxalsäureestertyp, wie in DE-A 198 26 712, DE-A 199 13 353 oder WO 98/33761 beschrieben.

Unter den genannten Photoinitiatoren sind Phosphinoxide, α -Hydroxyketone und Benzophenone bevorzugt.

Insbesondere können auch Gemische verschiedener Photoinitiatoren verwendet werden.

Die Photoinitiatoren können allein oder in Kombination mit einem Photopolymerisationspromotor, z.B. vom Benzoessäure-, Amin- oder ähnlichem Typ verwendet werden.

Als weitere lacktypische Additive (E) können beispielsweise Antioxidantien, Oxidationsinhibitoren, Stabilisatoren, Aktivatoren (Beschleuniger), Füllmittel, Pigmente, Farbstoffe, Entgasungsmittel, Glanzmittel, antistatische Agentien, Flammenschutzmittel, Verdicker, thixotrope Agentien, Verlaufshilfsmittel, Bindemittel, Antischaummittel, Duftstoffe, oberflächenaktive Agentien, Viskositätsmodifikatoren, Weichmacher, Plastifizierer, klebrigmachende Harze (Tackifier), Chelatbildner oder Verträglichkeitsmittel (compatibilizer) verwendet werden.

Als Beschleuniger für die thermische Nachhärtung kann z.B. Zinnoctoat, Zinkoctoat, Dibutylzinnlaureat oder Diaza[2.2.2]bicyclooctan verwendet werden.

Weiterhin können ein oder mehrere photochemisch und/oder thermisch aktivierbare Initiatoren zugesetzt werden, z.B. Kaliumperoxodisulfat, Dibenzoylperoxid, Cyclohexanonperoxid, Di-*tert.*-Butylperoxid, Azobis-*iso*-butyronitril, Cyclohexylsulfonylacetylperoxid, Di-*iso*-propylpercarbonat, *tert*-Butylperoktoat oder Benzpinakol, sowie beispielsweise solche thermisch aktivierbare Initiatoren, die eine Halbwertszeit bei 80°C von mehr als 100 Stunden aufweisen, wie Di-*t*-Butylperoxid, Cumolhydroperoxid, Dicumylperoxid, *t*-Butylperbenzoat, silylierte Pinakole, die z. B. unter dem Handelsnamen ADDID 600 der Firma Wacker kommerziell erhältlich sind oder Hydroxylgruppen-haltige Amin-N-Oxide, wie 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-N-oxyl, 4-Hydroxy-2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-N-oxyl etc.

Weitere Beispiele geeigneter Initiatoren sind in "Polymer Handbook", 2. Aufl., Wiley & Sons, New York beschrieben.

Als Verdicker kommen neben radikalisch (co)polymerisierten (Co)Polymerisaten, übliche organische und anorganische Verdicker wie Hydroxymethylcellulose oder Bentonite in Betracht.

Als Chelatbildner können z.B. Ethylendiaminessigsäure und deren Salze sowie β -Diketone verwendet werden.

Geeignete Füllstoffe umfassen Silikate, z. B. durch Hydrolyse von Siliciumtetrachlorid erhältliche Silikate wie Aerosil® der Fa. Degussa, Kieselerde, Talkum, Aluminiumsilikate, Magnesiumsilikate, Calciumcarbonate etc.

Geeignete Stabilisatoren umfassen typische UV-Absorber wie Oxanilide, Triazine und Benzotriazol (letztere erhältlich als Tinuvin® -Marken der Ciba-Spezialitätenchemie) und Benzophenone. Diese können allein oder zusammen mit geeigneten Radikalfängern, beispielsweise sterisch gehinderten Aminen wie 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin, 2,6-Di-*tert.*-butylpiperidin oder deren Derivaten, z. B. Bis-(2,2,6,6-tetra-methyl-4-piperidyl)sebacinat, eingesetzt werden. Stabilisatoren werden üblicherweise in Mengen von 0,1 bis 5,0 Gew.-%, bezogen auf die in der Zubereitung enthaltenen festen Komponenten, eingesetzt.

Weiterhin geeignete Stabilisatoren sind beispielsweise N-Oxyle, wie z.B. 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-N-oxyl, 4-Oxo-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-N-oxyl, 4-Acetoxy-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-N-oxyl, 2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-N-oxyl, 4,4',4"-Tris(2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-N-oxyl)-phosphit oder 3-Oxo-2,2,5,5-tetramethylpyrrolidin-N-oxyl, Phenole und Naphthole, wie z.B. p-Aminophenol, p-Nitrosophenol, 2-*tert.*-Butylphenol, 4-*tert.*-Butylphenol, 2,4-di-*tert.*-Butylphenol, 2-Methyl-4-*tert.*-Butylphenol, 4-Methyl-2,6-*tert.*-Butylphenol (2,6-*tert.*-Butyl-p-Kresol) oder 4-*tert.*-Butyl-2,6-dimethylphenol,

Chinone, wie z.B. Hydrochinon oder Hydrochinonmonomethylether, aromatische Amine, wie z.B. N,N-Diphenylamin, N-Nitroso-diphenylamin, Phenylendiamine, wie z.B. N,N'-Dialkyl-para-phenylendiamin, wobei die Alkylreste gleich oder verschieden sein können und jeweils unabhängig voneinander aus 1 bis 4 Kohlenstoffatome bestehen und geradkettig oder verzweigt sein können, Hydroxylamine, wie z.B. N,N-Diethylhydroxylamin, Harnstoffderivate, wie z.B. Harnstoff oder Thioharnstoff, phosphorhaltige Verbindungen, wie z.B. Triphenylphosphin, Triphenylphosphit oder Triethylphosphit oder schwefelhaltige Verbindungen, wie z.B. Diphenylsulfid oder Phenothiazin.

10 Typische Zusammensetzungen für strahlungshärtbare Massen sind beispielsweise

- (A) 20 – 100 Gew%, bevorzugt 40 – 90, besonders bevorzugt 50 – 90 und insbesondere 60 – 80 Gew%,
- (B) 0 – 60 Gew%, bevorzugt 5 – 50, besonders bevorzugt 10 – 40 und insbesondere 10 – 30 Gew%,
- (C) 0 – 50 Gew%, bevorzugt 5 – 40, besonders bevorzugt 6 – 30 und insbesondere 10 – 30 Gew%,
- (D) 0 – 20 Gew%, bevorzugt 0,5 – 15, besonders bevorzugt 1 – 10 und insbesondere 2 – 5 Gew% sowie
- (E) 0 – 50 Gew%, bevorzugt 2 – 40, besonders bevorzugt 3 – 30 und insbesondere 5 – 20 Gew%,

mit der Maßgabe, daß (A), (B), (C), (D) und (E) zusammen 100 Gew.-% ergeben.

Die Beschichtung von Substraten mit erfindungsgemäßen Beschichtungsmassen erfolgt nach üblichen, dem Fachmann bekannten Verfahren, wobei man wenigstens eine Beschichtungsmasse auf das zu beschichtende Substrat in der gewünschten Stärke aufbringt und die gegebenenfalls enthaltenen flüchtigen Bestandteile der Beschichtungsmasse, gegebenenfalls unter Erhitzen, entfernt. Dieser Vorgang kann gewünschtenfalls ein- oder mehrfach wiederholt werden. Das Aufbringen auf das Substrat kann in bekannter Weise, z. B. durch Spritzen, Spachteln, Rakeln, Bürsten, Rollen, Walzen, Gießen, Laminieren, Hinterspritzen oder Coextrudieren erfolgen. Die Beschichtungsstärke liegt in der Regel in einem Bereich von etwa 3 bis 1000 g/m² und vorzugsweise 10 bis 200 g/m².

Weiterhin wird ein Verfahren zum Beschichten von Substraten offenbart, bei dem man die Beschichtungsmasse auf das Substrat aufbringt und gegebenenfalls trocknet, mit Elektronenstrahlen oder UV Belichtung unter sauerstoffhaltiger Atmosphäre oder bevorzugt unter Inertgas härtet, gegebenenfalls bei Temperaturen bis zur Höhe der Trocknungstemperatur

und anschließend bei Temperaturen bis zu 160°C, bevorzugt zwischen 60 und 160 °C, thermisch behandelt.

5 Das Verfahren zum Beschichten von Substraten kann auch so durchgeführt werden, dass nach dem Aufbringen der Beschichtungsmasse zunächst bei Temperaturen bis zu 160°C, bevorzugt zwischen 60 und 160 °C, thermisch behandelt und anschließend mit Elektronenstrahlen oder UV Belichtung unter Sauerstoff oder bevorzugt unter Inertgas gehärtet wird.

10 Die Härtung der auf dem Substrat gebildeten Filme kann gewünschtenfalls ausschließlich thermisch erfolgen. Im allgemeinen härtet man die Beschichtungen jedoch sowohl durch Bestrahlung mit energiereicher Strahlung als auch thermisch.

15 Die Härtung kann auch zusätzlich oder anstelle der thermischen Härtung durch NIR-Strahlung erfolgen, wobei als NIR-Strahlung hier elektromagnetische Strahlung im Wellenlängenbereich von 760 nm bis 2,5 μ m, bevorzugt von 900 bis 1500 nm bezeichnet ist.

Gegebenenfalls kann, wenn mehrere Schichten des Beschichtungsmittels übereinander aufgetragen werden, nach jedem Beschichtungsvorgang eine thermische, NIR und/oder Strahlungshärtung erfolgen.

20 Als Strahlungsquellen für die Strahlungshärtung geeignet sind z.B. Quecksilber-Niederdruckstrahler, -Mitteldruckstrahler mit Hochdruckstrahler sowie Leuchtstoffröhren, Impulsstrahler, Metallhalogenidstrahler, Elektronenblitzeinrichtungen, wodurch eine Strahlungshärtung ohne Photoinitiator möglich ist, oder Excimerstrahler. Die Strahlungshärtung erfolgt durch Einwirkung energiereicher Strahlung, also UV-Strahlung oder Tageslicht, vorzugsweise Licht im Wellenlängenbereich von $\lambda=200$ bis 700 nm strahlt, besonders bevorzugt von $\lambda=200$ bis 500 nm und ganz besonders bevorzugt $\lambda=250$ bis 400 nm, oder durch Bestrahlung mit energiereichen Elektronen (Elektronenstrahlung; 150 bis 300 keV). Als Strahlungsquellen dienen beispielsweise Hochdruckquecksilberdampflampen, Laser, gepulste Lampen (Blitzlicht), Halogenlampen oder Excimerstrahler. Die üblicherweise zur Vernetzung ausreichende Strahlungsdosis bei UV-Härtung liegt im Bereich von 80 bis 3000 mJ/cm².

35 Selbstverständlich sind auch mehrere Strahlungsquellen für die Härtung einsetzbar, z.B. zwei bis vier. Diese können auch in jeweils unterschiedlichen Wellenlängenbereichen strahlen.

Die Bestrahlung kann gegebenenfalls auch unter Ausschluss von Sauerstoff, z. B. unter Inertgas-Atmosphäre, durchgeführt werden. Als Inertgase eignen sich vorzugsweise Stickstoff, Edelgase, Kohlendioxid, oder Verbrennungsgase. Des weiteren kann die Bestrahlung erfolgen, indem die Beschichtungsmasse mit transparenten Medien abgedeckt wird. Transparente Medien sind z. B. Kunststofffolien, Glas oder Flüssigkeiten, z. B. Wasser. Besonders bevorzugt ist eine Bestrahlung in der Weise, wie sie in der DE-A1 199 57 900 beschrieben ist.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Beschichtung von Substraten, wobei man

- i) ein Substrat mit einer Beschichtungsmasse, wie zuvor beschrieben, beschichtet,
- ii) flüchtige Bestandteile der Beschichtungsmasse zur Filmbildung unter Bedingungen entfernt, bei denen der Photoinitiator (C) im wesentlichen noch keine freien Radikale ausbildet,
- iii) gegebenenfalls den in Schritt ii) gebildeten Film mit energiereicher Strahlung bestrahlt, wobei der Film vorgehärtet wird, und anschließend gegebenenfalls den mit dem vorgehärteten Film beschichteten Gegenstand mechanisch bearbeitet oder die Oberfläche des vorgehärteten Films mit einem anderen Substrat in Kontakt bringt, und
- iv) dem Film thermisch oder mit NIR-Strahlung endhärtet.

Dabei können die Schritte iv) und iii) auch in umgekehrter Reihenfolge durchgeführt, d. h. der Film kann zuerst thermisch oder per NIR-Strahlung und dann mit energiereicher Strahlung gehärtet werden.

Weiterhin sind auch Substrat, beschichtet mit einer erfindungsgemäßen Beschichtungsmasse Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Die Erfindung wird nun anhand folgender Beispiele näher erläutert.

Allgemeine Angaben:

A) Gaschromatographie:

Die Reaktionsprodukte von Glycerin und Trimethylolpropan mit den Acrylaten wurden gaschromatographisch auf einer Kapilarsäule CP-Sil 19 (14% Cyanopropyl-phenyl, 86% Dimethylpolysiloxane) der Firma Varian aufgetrennt. Zur GC-Analyse der Reaktionsprodukte von Sorbit und Erythrit mit Acrylaten wurden 50 µl Reaktionslösung mit 950 µl Sylon HTP (Firma Supelco) für 10 min bei 20 °C behandelt und anschließend auf einer Kapilarsäule CP-Sil 5 (100% Dimethylpolysiloxane, Firma Varian) analysiert.

B) Bestimmung des „Gesamtextrahierbaren Anteils“:

Der gesamtextrahierbare Anteil thermisch gehärteter Lacke wird durch Aceton-Extraktion thermisch gehärteter Lack-Tabletten bestimmt

a) Herstellung der Lacktabletten und Prüfung:

Die zu prüfenden Lacke werden frisch angesetzt (ohne Fotoinitiator) eingewogen (5 g). Die Lack-Tabletten werden 24 h bei 60°C im Trockenschrank gehärtet. Nach der Härtung werden die Filme halbiert. Jede Hälfte wird eingewogen (Analysenwaage, je ein Becher für die Extraktion und ein Becher ohne Aceton zum Vergleich). In den einen Becher (Ac) werden 100 g Aceton gefüllt. Beide Becher werden mit Deckeln verschlossen und 24 h bei 23°C / 55% relative Luftfeuchte gelagert.

Nach der Lagerung wird das Aceton aus den Ac-Bechern geschüttet (durch ein Nylon-Sieb, um evtl. Tabletten-Bruchstücke zurückzuhalten). Alle Becher werden ohne Deckel 2h bei 80°C getrocknet und nach dem Abkühlen zurückgewogen.

b) Berechnung:

$$\frac{m_{0Lu} - m_{1Lu}}{m_{T_0Lu}} * 100 = \Delta Lu \text{ (\% Verlust luftgelagerte Tablette)}$$

$$\frac{m_{0Ac} - m_{1Ac}}{m_{T_0Ac}} * 100 = \Delta Ac \text{ (\% Verlust acetongelagerte Tablette)}$$

$$\Delta Ac - \Delta Lu = \% \text{ extrahierbarer Anteil}$$

m_{T_0Lu} Masse Tablette Lu vor Lagerung in Luft

m_{0Lu} Masse Becher + Tablette Lu vor Lagerung in Luft

m_{1Lu} Masse Becher + Tablette Lu nach Lagerung in Luft

m_{T_0Ac} Masse Tablette Ac vor Lagerung in Aceton

$m_0\text{Ac}$ Masse Becher + Tablette Lu vor Lagerung in Aceton

$m_1\text{Ac}$ Masse Becher + Tablette Lu nach Lagerung in Aceton

c) Blindprobe

- 5 Die bei jeder Bestimmung mitgeprüfte Blindprobe ($\frac{1}{2}$ Tablette 24 h an Luft) dient der Erfassung eventueller Materialverluste während der Trocknung. Erfahrungsgemäß verlieren alle Blindproben bei der Trocknung 0,2% - 0,5%. Dieser Verlust wird vom Verlust der extrahierten Probe abgezogen.

10 Beispiel 1: Umsetzung von TMP mit Methylacrylat in MTBE

Eine Mischung aus 0,1 mol (13,4 g) Trimethylolpropan (TMP), 1,0 mol (86,1 g) Methylacrylat, 200 ml MTBE, 20 g 5 Å Molsieb und 2,0 g Novozym 435 (Lipase aus *Candida antartica* B) wurde 24 h unter Rückfluß gerührt. Das Enzym wurde abfiltriert, MTBE im Vakuum abrotiert und 22 g Rohprodukt (klare, gelbliche Flüssigkeit) erhalten.

15

Eine Probe wurde entnommen, silyliert und mittels GC analysiert. Laut GC-Analyse setzte sich das Produkt wie folgt zusammen: 16 % TMP, 60 % TMP-monoacrylat, 21 % TMP-diacrylat, <1 % TMP-triacrylat.

20 Beispiel 2: Umsetzung von Glycerin mit Methylacrylat in MTBE, ohne Molsieb

Eine Mischung aus 125 mmol (11,5 g) Glycerin, 1,25 mol (107,6 g) Methylacrylat, 250 ml Aceton und 2,5 g Novozym 435 (Lipase aus *Candida antartica* B) wurde 2 Tage bei 40 °C geschüttelt. Das Enzym wurde abfiltriert (kann wiederverwendet werden) und Aceton im Vakuum abrotiert. Man erhielt 27 g Rohprodukt (klare, gelbliche Flüssigkeit).

25

Eine Probe wurde entnommen, silyliert und mittels GC analysiert. Laut GC-Analyse setzte sich das Produkt wie folgt zusammen: 6 % Glycerin, 54 % Glycerin-monoacrylat, 37 % Glycerin-diacrylat, <1 % Glycerin-triacrylat.

- 30 Gesamtextrahierbarer Anteil nach thermischer bzw. UV-Härtung: < 5 Gew.-%

Beispiel 3: Umsetzung von TMP mit Methylacrylat

a) Eine Mischung aus 0,5 mol (67 g) TMP, 5 mol (430,5 g) Methylacrylat, 100 g Molsieb (5 Å) und 10 g Novozym 435 (Lipase aus *Candida antartica* B) wurde 72 Stunden bei 60 °C

gerührt. Das Enzym wurde abfiltriert und das Filtrat von den niederflüchtigen Bestandteilen destillativ abgetrennt. Es ergaben sich 142 g TMPTA (klare, farblose Flüssigkeit).

5 Eine Probe wurde entnommen und silyliert. Laut GC-Analyse war TMP zu >99 % umgesetzt worden, d.h. es entstand fast vollständig Triacrylat.

Gesamtextrahierbarer Anteil nach UV-Härtung: < 5 Gew.-%

10 b) Eine Mischung aus 0,5 mol (67 g) TMP, 5 mol (430,5 g) Methylacrylat, 100 g Molsieb (5 Å) und 10 g Novozym 435 (Lipase aus *Candida antarctica* B) wurde 24 h bei 40 °C gerührt. Das Enzym wurde abfiltriert und das Filtrat von den niederflüchtigen Bestandteilen destillativ abgetrennt. Es ergaben sich 104 g Produkt (klare, farblose Flüssigkeit).

15 Eine Probe wurde entnommen und silyliert. Laut GC-Analyse setzte sich das Produkt wie folgt zusammen: 2 % TMP, 22 % TMP-monoacrylat, 72 % TMP-diacrylat, <3 % TMP-triacrylat.

Gesamtextrahierbarer Anteil nach thermischer bzw. UV- Härtung: < 5 Gew.-%

Beispiel 4: Umsetzung von TMP mit Acrylsäure (Vergleichsbeispiel 1)

20 Eine Mischung aus 0,5 mol (67 g) TMP, 0,5 Gew.-% H₂SO₄, 1,8 mol (99 g) Acrylsäure wurde in Cyclohexan gelöst und anfallendes Reaktionswasser bis zu einem Umsatz von 50% bzw. 66% ausgekreist. Der Ansatz wurde jeweils bis zur Säurezahl 40 destillativ aufgereinigt. Es ergaben sich 108 g bzw. 120 g Produkt (klare, gelbliche Flüssigkeiten).

25 Eine Probe wurde entnommen und silyliert. Laut GC-Analyse setzte sich das Produkt wie folgt zusammen.

Umsatz [50 %]: 15% TMP, 45% TMP-monoacrylat, 23% TMP-diacrylat, 17% TMP-triacrylat.

30 Gesamtextrahierbarer Anteil nach thermischer Härtung: 33 Gew.-% (Butylacetat, Raumtemp.)

Gesamtextrahierbarer Anteil nach UV-Härtung: 47 Gew.-% (Butylacetat, Raumtemp.)

Umsatz [67 %]: 2% TMP, 15% TMP-monoacrylat, 25% TMP-diacrylat, 59% TMP-triacrylat.

Gesamtextrahierbarer Anteil nach thermischer Härtung: 64 Gew.-% (Butylacetat, Raumtemp.)

Gesamtextrahierbarer Anteil nach UV-Härtung: 27 Gew.-% (Butylacetat, Raumtemp.)

5

Beispiel 5: Umsetzung von Glycerin mit Ethylacrylat in tert.-Butanol

Eine Mischung aus 5 mmol (0,46 g) Glycerin, 50 mmol (5,0 g) Ethylacrylat, 10 ml tert-Butanol, 1 g Molsieb (5 Å) und 0,1 g Novozym 435 (Lipase aus *Candida antarctica* B) wurde 3 Tage bei 20 °C geschüttelt.

10

Eine Probe wurde entnommen, silyliert und mittels GC analysiert. Laut GC-Analyse setzte sich das Produkt wie folgt zusammen: 5 Gew.-% Glycerin, 42 Gew.-% Glycerinmonoacrylat, 53 Gew. % Glycerindiacrylat und <1 Gew. % Glycerintriacrylat.

15 Beispiel 6: Umsetzung von Glycerin mit Methylacrylat

Eine Mischung aus 125 mmol (11,5 g) Glycerin, 1,25 mol (107,6 g) Methylacrylat, 250 ml Aceton und 2,5 g Novozym 435 (Lipase aus *Candida antarctica* B) wurde 2 Tage bei 40 °C geschüttelt. Das Enzym wurde abfiltriert (und kann wiederverwendet werden). Aceton wurde im Vakuum abrotiert. Es wurden 19,4 g Rohprodukt (klare, gelbliche Flüssigkeit) erhalten.

20

Eine Probe wurde entnommen, silyliert und mittels GC analysiert. Laut GC-Analyse setzte sich das Produkt wie folgt zusammen: 15 Gew.-% Glycerin, 37 Gew. % Glycerinmonoacrylat, 46 Gew. % Glycerindiacrylat und <1 Gew. % Glycerintriacrylat.

25

Beispiel 7: Umsetzung von Glycerin und Methylacrylat in Aceton

Eine Mischung aus 0,5 mol (46,3 g) Glycerin, 5 mol (430,5 g) Methylacrylat, 500 ml Aceton, 100 g Molsieb (5 Å) und 10,0 g Novozym 435 (Lipase aus *Candida antarctica* B) wurde 72 Stunden bei 20 °C gerührt. Das Enzym wurde abfiltriert (und kann wiederverwendet werden) und das Filtrat im Vakuum eingeeengt. Es wurden 80,9 g Rohprodukt (klare, farblose Flüssigkeit) erhalten.

30

Eine Probe wurde entnommen und silyliert. Laut GC-Analyse setzte sich das Produkt wie

folgt zusammen: 8 Gew.-% Glycerin, 48 Gew.-% Glycerinmonoacrylat, 41 Gew. % Glyc-
rindiacrylat und 3 Gew. % Glycerintriacrylat.

Beispiel 8: Umsetzung von Glycerin und Methylmethacrylat ohne Lösungsmittel, ohne Mol-
5 sieb

Eine Mischung aus 5 mmol (0,46 g) Glycerin, 50 mmol (5,0 g) Methylmethacrylat und 0,1 g
Novozym 435 (Lipase aus *Candida antarctica* B) wurde 24 Stunden bei 20 °C geschüttelt.

10 Eine Probe wurde entnommen und silyliert. Laut GC-Analyse setzte sich das Produkt wie
folgt zusammen: 15 Gew.-% Glycerin, 55 Gew.-% Glycerinmonoacrylat, 30 Gew. % Glyc-
rindiacrylat und <1 Gew. % Glycerintriacrylat.

Beispiel 9: Umsetzung von Erythrit und Methylacrylat in tert-Butanol

15 50 mmol Erythrit (6,1 g), 500 mmol Methylacrylat, 300 ml tert-Butanol und 1,0 g immobili-
sierte Lipase aus *Candida antarctica* (Novozym 435) wurden 72 Stunden bei 40 °C gerührt.
Das Enzym wurde abfiltriert und der Überschuss Methylacrylat und das Solvens am Rotati-
onsverdampfer im Vakuum bei 40 °C entfernt.

20 Man erhielt 14,1 g Wertprodukt, das laut GC-Analyse 21 Gew.-% Erythrit, 49 Gew.-% %
Erythritmonoacrylat, 29 Gew.-% % Erythritdiacrylat und < 0,2 Gew.-% % Erythritdiacrylat
enthielt.

Beispiel 10: Umsetzung von Sorbit mit Methylacrylat in tert-Butanol

25 In einem Vierhals-Rundkolben mit aufgesetztem Rückflusskühler wurden 63,8 g Sorbit
(0,35 mol), 301,3 g Methylacrylat (3,5 mol), 2100 ml tert Butanol und 7,0 g lyophilisierte
Lipase aus *Burholderia* sp. bei 40 °C 72 Stunden gerührt. Anschließend filtrierte man mit
einer Filternutsche (D3 mit Kieselgelschicht) die Lipase und nicht gelöstes Sorbit ab und
entfernte überschüssiges Methylacrylat und Lösungsmittel am Rotationsverdampfer bei 40
30 °C im Vakuum. Man erhielt 83,3 g Produkt.

Die GC-Analytik ergab einen Gehalt von 45 Gew.-% Sorbitmonoacrylat, 42 Gew.-%
Sorbitdiacrylat, 3 Gew.-% Sorbittriacrylat und 10 Gew.-% Sorbit.

35 Beispiel 11: Herstellung einer gehärteten Lackschicht

a) Thermische Härtung:

- 5 Eine Mischung aus 16 Gew.-% eines Reaktionsprodukts aus Beispiel 3b bzw. 2, 50 Gew.-% Basonat HI 100, 34 Gew.-% eines Polyols sowie eine Mischung aus 3,5 Gew.-% Irgacure® 184 (Ciba Speciality Chemicals) und 0,5 Gew.-% Lucirin TPO® (BASF AG) wurden unter Zusatz von 1 Gew.-% DBTL in Butyl-Acetat gelöst und für 16 h bei 60°C thermisch gehärtet. Es entstand ein farbloser, nach 30 min klebfreier Film. Dieser wurde nach 16h abgekühlt und bei RT für 24h mit Aceton extrahiert und anschließend getrocknet.

b) UV-Härtung:

- 10 Die Beschichtungsmasse wurde fünfmal unter einer undotierten Quecksilberhochdrucklampe (Leistung 120 W/cm) mit einem Lampenabstand zum Substrat von 12 cm und einer Bandgeschwindigkeit von 5 m/min belichtet. Die Schichtdicke nach der Belichtung betrug ca. 50 µm.
- 15 Die Pendeldämpfung wurde nach DIN 53157 mit 118 bzw. 110 bestimmt und ist ein Maß für die Härte der Beschichtung. Die Angabe erfolgt in Pendelschlägen. Hohe Werte bedeuten dabei hohe Härte. Die Erichsentiefung wurde nach DIN 53156 mit 4,6 bzw. 7,0 bestimmt und ist ein Maß für die Flexibilität und Elastizität. Die Angabe erfolgt in Millimeter (mm). Hohe Werte bedeuten hohe Flexibilität. Die Haftung mit Gitterschnitt wurde gemäß
- 20 der DIN 53151 ermittelt und in Noten angegeben. Kleine Werte bedeuten hohe Haftung. Es ergab sich jeweils eine 0/5 Beurteilung.

Für Vergleichsbeispiel 1 [50%] ergeben sich folgende Werte:

Pendeldämpfung: 32; Erichsentiefung: 8,9; Haftung: 1/5.

25

Es zeigt sich somit, dass unter Verwendung der erfindungsgemäßen Polyolacrylate Polymerbeschichtungen mit deutlich verbessertem Eigenschaftsprofil herstellbar sind.

Patentansprüche

1. Verfahren zur enzymatischen Synthese von Polyolacrylaten, wobei man ein alipha-
5 tisches Polyol in Gegenwart eines Acrylatgruppen übertragenden Enzyms in Sub-
stanz oder in einem ein organisches Lösungsmittel umfassendes, flüssiges Reakti-
onsmedium mit einer Acrylsäureverbindung oder einem Alkylester davon umsetzt,
und man das (die) gebildete(n) Polyolacrylat(e) nach Beendigung der Reaktion ge-
gebenenfalls aus dem Reaktionsgemisch isoliert.
10
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das flüssige Reaktionsmedium einen anfängli-
chen Wassergehalt von weniger als etwa 10 Vol.-% aufweist.
3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei Acrylsäureverbin-
15 dung und Polyol in einem molaren Verhältnis von etwa 100:1 bis 1:1 eingesetzt
werden.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Acrylsäurever-
bindung ausgewählt ist unter Acrylsäure, Niedrigalkyl-substituierter Acrylsäure, und
20 den Alkylestern dieser Verbindungen, sowie Mischungen davon.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Polyol ausge-
wählt ist unter geradkettigen oder verzweigten oder carbocyclischen, gesättigten
oder ungesättigten Kohlenwasserstoffverbindung mit wenigstens 3 Kohlenstoff-
25 atomen und wenigstens 3 (veresterbaren) Hydroxylgruppen in optisch reiner Form
oder als Stereoisomerengemisch oder Mischungen unterschiedlicher Polyole.
6. Verfahren nach Anspruch 5, wobei das Polyol ausgewählt ist unter geradkettigen,
verzweigten oder cyclischen gesättigten Kohlenwasserstoffen mit 3 bis 30 Kohlen-
30 stoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei dem Reaktionsme-
dium ein vollständig acyliertes Polyolacrylat hinzugefügt wird, wobei das Polyolac-
rylat der Ester einer Acrylsäureverbindung und eines Polyols gemäß der Definition
35 in einem der vorhergehenden Ansprüche ist.

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Polyol ausgewählt ist unter Glycerin, Diglycerin, Triglycerin, 1,2,4- Butantriol, Trimethylolmethan, Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Trimethylolbutan, 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandiol, Pentaerythrit, Ditrिमethylolpropan, Dipentaerythrit, Tripentaerythrit, D-, L- und Mesoerythrit, D- und L- Arabit, Adonit, Xylit, Sorbit, Mannit, Dulcit und Inositol sowie der Mischungen und Alkoxylate, vorzugsweise Ethoxy- bzw. Propoxylate davon.
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Enzym ausgewählt ist unter Hydrolasen, vorzugsweise Esterasen (E.C. 3.1.-.-), wie insbesondere Lipasen (E.C. 3.1.1.3), Glykosylasen (E.C. 3.2.-.-) und Proteasen (E.C. 3.4.-.-) in freier oder immobilisierter Form.
10. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, wobei das organische Lösungsmittel ausgewählt ist unter C₁-C₆-Alkanolen, Pyridin, Polyalkylenglykoldialkylether, Alkylencarbonat, C₁-C₆-Alkyl-alkancarbonsäureester, Aceton, 1,4-Dioxan, 1,3-Dioxolan, THF, Dimethoxymethan, Dimethoxyethan, und Mischungen davon.
11. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, wobei der Enzymgehalt im Reaktionsmedium im Bereich von etwa 0,01 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das eingesetzte Polyol liegt.
12. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, wobei die Reaktionstemperatur im Bereich von 0 bis etwa 100°C liegt.
13. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, wobei das Reaktionsmedium ein- oder mehrphasig ist und worin die Reaktanden gelöst, suspendiert oder emulgiert vorliegen.
14. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, wobei man während der Umesterung anfallenden Alkohol oder bei der Veresterung anfallendes Reaktionswasser aus dem Reaktionsgleichgewicht entfernt.
15. Verfahren zur Herstellung von polymeren Polyolacrylaten, wobei man wenigstens ein Polyolacrylat nach einem Verfahren gemäß einem der vorherigen Ansprüche herstellt; das Polyolacrylat aus dem Reaktionsgemisch gegebenenfalls abtrennt;

und, gegebenenfalls zusammen mit weiteren Comonomeren, polymerisiert.

- 5
16. Verfahren nach Anspruch 15, wobei man ein im wesentlichen Polyol-mono-acrylate enthaltendes Reaktionsprodukt mit wenigstens einem Comonomeren zu einem linearen Copolymerisat umsetzt.
17. Polymeres Polyolacrylat erhältlich nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 15 und 16.
- 10 18. Polyolacrylat erhältlich nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 14.
- 15 19. Polyolacrylate nach Anspruch 18 mit einem molaren Anteil an Verbindungen, die sowohl Alkohol- als auch Acrylat-Funktionalisierung aufweisen, von etwa 60 bis 100 Mol-%, bezogen auf die Gesamtmolzahl Polyolacrylat.
- 20 20. Verwendung eines polymeren Polyolacrylats nach Anspruch 17 zur Herstellung von Lacken, wie insbesondere strahlungshärtbaren und / oder thermisch härtbaren Lacken .
21. Verwendung nach Anspruch 20, wobei die Lacke einen gesamtextrahierbaren Anteil, insbesondere nach thermischer Härtung, von weniger als 20 Gew.-% aufweisen.
- 25 22. Verwendung nach einem der Ansprüche 20 und 21 wobei die Lacke nach alleiniger thermischer Härtung nicht klebrig sind.

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
10. Juni 2004 (10.06.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/048585 A3

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C12P 7/62, C08F
120/20, C07C 69/54, C09D 133/08, 133/10, 133/14

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/013106

(22) Internationales Anmeldedatum:
21. November 2003 (21.11.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 54 642.8 22. November 2002 (22.11.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];
., 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): PAULUS, Wolf-
gang [DE/DE]; Pfannenstiel 68, 55270 Ober-Olm (DE).
HAUER, Bernhard [DE/DE]; Merowingerstr. 1, 67136
Fussgönheim (DE). HÄRING, Dietmar [DE/DE];
Schelmengrubweg 51, 69198 Schriesheim (DE). DI-
ETSCHKE, Frank [DE/DE]; Dreissig-Morgen-Weg 1,
69198 Schriesheim (DE).

(74) Anwalt: REITSTÖTTER-KINZEBACH; Sternwartsr.
4, 81679 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD,
GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN,
MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO Patent (BW, GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen
Recherchenberichts: 5. August 2004

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: ENZYMATIC SYNTHESIS OF POLYOL ACRYLATES

(54) Bezeichnung: ENZYMATISCHE SYNTHESE VON POLYOLACRYLATEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for carrying out the enzymatic synthesis of polyol acrylates, to a method for pro-
ducing polymeric polyol acrylates, to the polymers that can be obtained according to this method, and to the their use for producing
radiation-curable and thermally curable paints.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur enzymatischen Synthese von Polyolacrylaten sowie ein Verfahren
zur Herstellung polymerer Polyolacrylate, die nach diesem Verfahren erhältlichen Polymere und deren Verwendung zur Herstellung
von strahlenhärtbarer und thermisch härtbarer Lacke.

WO 2004/048585 A3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/EP 03/13106

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C12P7/62 C08F120/20 C07C69/54 C09D133/08 C09D133/10
C09D133/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C12P C08F C07C C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, BIOSIS, MEDLINE, EMBASE

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 240 835 A (PETTRONE FRANK A ET AL) 31 August 1993 (1993-08-31) the whole document	1-14
X	--- DATABASE WPI Section Ch, Week 198610 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A96, AN 1986-064968 XP002278747 & JP 61 015898 A (AJINOMOTO KK), 23 January 1986 (1986-01-23) abstract	15,17,18
X	--- US 4 534 916 A (WICHTERLE OTTO) 13 August 1985 (1985-08-13) the whole document	15-18
	--- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 May 2004

Date of mailing of the international search report

07/06/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Döpfer, K-P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/13106

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 351 534 A (MITSUI TOATSU CHEMICALS) 24 January 1990 (1990-01-24) the whole document ----	15-22
X	EP 0 317 860 A (BASF AG) 31 May 1989 (1989-05-31) the whole document ----	20-22
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 198918 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A25, AN 1989-135527 XP002278748 & JP 01 081812 A (TOYO INK MFG CO), 28 March 1989 (1989-03-28) abstract ----	15-22
X	DE 38 03 972 A (SCHERING AG) 10 August 1989 (1989-08-10) column 2, line 13 - line 15; claim 1 ----	17
X	EP 0 523 681 A (BEHRENSDORF JOHANNES) 20 January 1993 (1993-01-20) example 1 -----	17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/13106

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5240835	A	31-08-1993	NONE	
JP 61015898	A	23-01-1986	NONE	
US 4534916	A	13-08-1985	CS 8306009 A1 CA 1231215 A1 GB 2145028 A ,B	15-05-1985 12-01-1988 20-03-1985
EP 0351534	A	24-01-1990	AU 616763 B2 AU 3617189 A BR 8902737 A DE 68906476 D1 DE 68906476 T2 EP 0351534 A2 JP 1929826 C JP 3007706 A JP 6060149 B KR 9106631 B1 US 4980497 A CN 1040581 A ,B	07-11-1991 14-12-1989 20-03-1990 17-06-1993 09-12-1993 24-01-1990 12-05-1995 14-01-1991 10-08-1994 29-08-1991 25-12-1990 21-03-1990
EP 0317860	A	31-05-1989	DE 3739542 A1 DE 3878413 D1 EP 0317860 A2 JP 1165545 A US 4873023 A	01-06-1989 25-03-1993 31-05-1989 29-06-1989 10-10-1989
JP 1081812	A	28-03-1989	JP 2028152 C JP 7030159 B	19-03-1996 05-04-1995
DE 3803972	A	10-08-1989	DE 3803972 A1 AT 109663 T AU 635200 B2 AU 3035189 A CA 1336164 C CN 1035437 A ,B WO 8906978 A1 DE 58908194 D1 DK 186490 A EP 0327490 A1 EP 0398935 A1 EP 0586875 A1 ES 2068917 T3 FI 99086 B HU 59322 A2 IE 66912 B1 IE 940809 L IL 89175 A JP 3027326 B2 JP 8208524 A JP 2907911 B2 JP 3503634 T KR 133132 B1 NO 903443 A NO 970732 A NZ 227869 A NZ 237900 A PT 89635 A ,B	10-08-1989 15-08-1994 18-03-1993 25-08-1989 04-07-1995 13-09-1989 10-08-1989 22-09-1994 23-08-1990 09-08-1989 28-11-1990 16-03-1994 01-05-1995 30-06-1997 28-05-1992 07-02-1996 05-08-1989 21-02-1993 04-04-2000 13-08-1996 21-06-1999 15-08-1991 17-04-1998 03-10-1990 03-10-1990 25-11-1992 25-11-1992 04-10-1989

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/13106

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 3803972	A	US 5425366 A	20-06-1995
		US 6177062 B1	23-01-2001
		US 6071496 A	06-06-2000
		US 6264959 B1	24-07-2001
EP 0523681	A 20-01-1993	AT 173006 T	15-11-1998
		DE 4223265 A1	18-03-1993
		DE 59209547 D1	10-12-1998
		EP 0523681 A2	20-01-1993

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/13106

A. KLASSTIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C12P7/62 C08F120/20 C07C69/54 C09D133/08 C09D133/10
C09D133/14

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C12P C08F C07C C09D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, BIOSIS, MEDLINE, EMBASE

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 240 835 A (PETTRONE FRANK A ET AL) 31. August 1993 (1993-08-31) das ganze Dokument	1-14
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 198610 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A96, AN 1986-064968 XP002278747 & JP 61 015898 A (AJINOMOTO KK), 23. Januar 1986 (1986-01-23) Zusammenfassung	15,17,18
X	US 4 534 916 A (WICHTERLE OTTO) 13. August 1985 (1985-08-13) das ganze Dokument	15-18

-/-



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

3. Mai 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

07/06/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Döpfer, K-P

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/13106

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 351 534 A (MITSUI TOATSU CHEMICALS) 24. Januar 1990 (1990-01-24) das ganze Dokument ----	15-22
X	EP 0 317 860 A (BASF AG) 31. Mai 1989 (1989-05-31) das ganze Dokument ----	20-22
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 198918 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A25, AN 1989-135527 XP002278748 & JP 01 081812 A (TOYO INK MFG CO), 28. März 1989 (1989-03-28) Zusammenfassung ----	15-22
X	DE 38 03 972 A (SCHERING AG) 10. August 1989 (1989-08-10) Spalte 2, Zeile 13 - Zeile 15; Anspruch 1 ----	17
X	EP 0 523 681 A (BEHRENSDORF JOHANNES) 20. Januar 1993 (1993-01-20) Beispiel 1 -----	17

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/13106

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5240835	A	31-08-1993	KEINE
JP 61015898	A	23-01-1986	KEINE
US 4534916	A	13-08-1985	CS 8306009 A1 15-05-1985 CA 1231215 A1 12-01-1988 GB 2145028 A , B 20-03-1985
EP 0351534	A	24-01-1990	AU 616763 B2 07-11-1991 AU 3617189 A 14-12-1989 BR 8902737 A 20-03-1990 DE 68906476 D1 17-06-1993 DE 68906476 T2 09-12-1993 EP 0351534 A2 24-01-1990 JP 1929826 C 12-05-1995 JP 3007706 A 14-01-1991 JP 6060149 B 10-08-1994 KR 9106631 B1 29-08-1991 US 4980497 A 25-12-1990 CN 1040581 A , B 21-03-1990
EP 0317860	A	31-05-1989	DE 3739542 A1 01-06-1989 DE 3878413 D1 25-03-1993 EP 0317860 A2 31-05-1989 JP 1165545 A 29-06-1989 US 4873023 A 10-10-1989
JP 1081812	A	28-03-1989	JP 2028152 C 19-03-1996 JP 7030159 B 05-04-1995
DE 3803972	A	10-08-1989	DE 3803972 A1 10-08-1989 AT 109663 T 15-08-1994 AU 635200 B2 18-03-1993 AU 3035189 A 25-08-1989 CA 1336164 C 04-07-1995 CN 1035437 A , B 13-09-1989 WO 8906978 A1 10-08-1989 DE 58908194 D1 22-09-1994 DK 186490 A 23-08-1990 EP 0327490 A1 09-08-1989 EP 0398935 A1 28-11-1990 EP 0586875 A1 16-03-1994 ES 2068917 T3 01-05-1995 FI 99086 B 30-06-1997 HU 59322 A2 28-05-1992 IE 66912 B1 07-02-1996 IE 940809 L 05-08-1989 IL 89175 A 21-02-1993 JP 3027326 B2 04-04-2000 JP 8208524 A 13-08-1996 JP 2907911 B2 21-06-1999 JP 3503634 T 15-08-1991 KR 133132 B1 17-04-1998 NO 903443 A 03-10-1990 NO 970732 A 03-10-1990 NZ 227869 A 25-11-1992 NZ 237900 A 25-11-1992 PT 89635 A , B 04-10-1989

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/13106

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 3803972	A	US 5425366 A	20-06-1995
		US 6177062 B1	23-01-2001
		US 6071496 A	06-06-2000
		US 6264959 B1	24-07-2001
EP 0523681	A 20-01-1993	AT 173006 T	15-11-1998
		DE 4223265 A1	18-03-1993
		DE 59209547 D1	10-12-1998
		EP 0523681 A2	20-01-1993